

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-188122

(43)Date of publication of application : 04.07.2003

(51)Int.Cl. H01L 21/304
B24B 37/00
B24B 57/02
C09K 3/14

(21)Application number : 2001-384923 (71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.12.2001 (72)Inventor : MIYAZAKI CHUICHI

(54) POLISHING LIQUID FOR CMP PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide CMP process polishing liquid which can reduce flaws on the surface of a polished body.

SOLUTION: The CMP process polishing liquid is used, which consists of abrasives (A), having a 1 to 95 nm volume mean particle size (D) and containing ≤ 10 particles of $\geq 0.56 \mu\text{m}$ in diameter per 1 ml, and water. The abrasives are preferably at least one kind of metal compound selected from a group of silicon dioxide, aluminum oxide, cerium oxide, silicon nitride, and zirconium oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-188122
(P2003-188122A)

(43)公開日 平成15年7月4日(2003.7.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 4 7
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 3 C 0 5 8
57/02		57/02	
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-384923(P2001-384923)

(22)出願日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 宮崎 忠一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

Fターム(参考) 3C047 FF08 GG15

3C058 AA07 AC04 CB01 CB03 DA17

(54)【発明の名称】 CMPプロセス用研磨液

(57)【要約】

【課題】 被研磨体表面の傷を低減できるCMPプロセス用研磨液を提供することである。

【解決手段】 1nm以上95nm以下の体積平均粒径(D)を有し、直径0.56μm以上の粒子数が1mlあたり10万個以下である研磨材(A)と水とからなることを特徴とするCMPプロセス用研磨液を用いる。研磨材としては、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、窒化珪素及び酸化ジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1nm以上95nm以下の体積平均粒径(D)を有し、直径0.56μm以上の粒子数が1mlあたり100万個以下である研磨材(A)と水とからなることを特徴とするCMPプロセス用研磨液。

【請求項2】 研磨材が、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、窒化珪素及び酸化ジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物である請求項1記載の研磨液。

【請求項3】 研磨材がコロイダルシリカである請求項1記載の研磨液。

【請求項4】 請求項1～3いずれか記載の研磨液を用いて研磨する工程を含むデバイスウエハの生産方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CMPプロセス用研磨液に関する。さらに詳しくは半導体産業等におけるデバイスウエハや液晶ディスプレイ用基板の表面平坦化加工に最適な研磨液に関するものである。なお、CMPとは、デバイスウエハ等の表面に形成された酸化物膜や金属膜等を平坦化するための化学研磨と機械研磨を組み合わせ合わせたメカノケミカル研磨(Che²mical Mechanical Planarization、以下CMPと略する。)である。

【0002】

【従来の技術】従来のCMPプロセス用研磨液には、比表面積が25m²/g未満である酸化セリウム粒子を分散した研磨液が用いられてきた(特開平10-106987)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のCMPプロセス用研磨液では、被加工物の表面に傷を生じやすく、最終製品(デバイスウエハ)とした場合に、配線の断線や短絡等の欠陥の原因となる問題がある。すなわち、本発明の目的は、被研磨体表面の傷を激減できるCMPプロセス用研磨液を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、単位体積中の粗大粒子数がある個数以下に制限することにより、上記の問題点が解決されることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明のCMPプロセス用研磨液の特徴は、1nm以上95nm以下の体積平均粒径(D)を有し、直径0.56μm以上の粒子数が1mlあたり100万個以下である研磨材(A)と水からなる点にある。

【0005】

【発明の実施の形態】研磨材の体積平均粒径(D)は、1nm以上であり、好ましくは10nm以上、さらに好ましくは20nm以上、特に好ましくは30nm以上であり、また、95nm以下であり、好ましくは80nm

以下、さらに好ましくは70nm以下、特に好ましくは60nm以下である。この範囲であると、被研磨表面の粗さがさらに小さくなる傾向があり、さらにスクラッチが発生しにくい傾向がある。また研磨速度の観点から実用的である。研磨材の体積平均粒径は、通常の測定法で測定でき、例えば、レーザー散乱型粒度分布計、BET法による粒度分布測定及び超音波減衰型粒度分布計等により測定できる。

【0006】直径0.56μm以上の粒子数は、研磨液1mlあたり、100万個以下であり、好ましくは50万個以下、さらに好ましくは30万個以下、特に好ましくは10万個以下である。なお、0.56μm以上の粒子個数は、個数カウント方式(Single Particle Optical Sensing法)が使用でき、例えば、米国パーティクルサイジングセンシング(Particle Sizing Systems)社製アキュサイザー(AccuSizer)及びコールター(Coulter)社製コールターカウンター等によって測定できる。0.56μm以上の粒子の含有量の制御法としては、一般に濾過法が用いられ、例えば、精密濾過及び限外濾過等が使用できる。精密濾過用の濾過材としては、濾材の外側から内側に向けて大きな孔径から小さな孔径へと変化するカートリッジ型フィルター等が用いられる。濾過材の孔径は、研磨材の粒径に応じて使い分けるが、0.1～10μm程度が好ましく、さらに好ましくは0.1～1μmである。濾過材としては、例えば、マイクロリス社製CMPシリーズ及び日本ボール社製プロファイルIIシリーズ等が挙げられる。

【0007】研磨材の材質としては、通常の材質が使用でき、例えば、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、窒化珪素、酸化ジルコニウム及びこれらの混合物等が用いられる。二酸化珪素としては、コロイダルシリカ、フュームドシリカ及びその他の製法の異なるシリカ等のいずれも使用できる。二酸化珪素の中では、粒子形状が球状に近いものを製造しやすく、粒度分布も制御しやすいコロイダルシリカが好ましい。通常コロイダルシリカは、電気透析法、珪酸塩の酸による中和法、イオン交換樹脂法、解びゅう法、有機珪素化合物の加水分解法、四塩化珪素の加水分解法又は気相法シリカの解重合法等で製造される。

【0008】酸化アルミニウムとしては、α-アルミナ、δ-アルミナ、θ-アルミナ、κ-アルミナ及びその他の形態的に異なるもの等のいずれも使用できる。また製造法からフュームドアルミナと呼ばれるもの等も使用できる。窒化珪素としては、α-窒化珪素、β-窒化珪素、アモルファス窒化珪素及びその他の形態的に異なるもの等のいずれも使用できる。酸化ジルコニウムとしては、単斜晶酸化ジルコニウム、正方晶酸化ジルコニウム及び非晶質酸化ジルコニウム等のいずれも使用できる。また、製造法からフュームドジルコニアと呼ばれる

もの等も使用できる。酸化セリウムとしては、3価又は4価の六方晶酸化セリウム、等軸晶酸化セリウム及び面心立方晶酸化セリウムのいずれも使用できる。

【0009】研磨材の含量は、研磨材及び水の合計重量に基づいて、0.1重量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.5重量%以上、特に好ましくは1重量%以上であり、また、50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは40重量%以下、特に好ましくは35重量%以下である。研磨材の含量がこの範囲であると、研磨速度及び研磨液の粘度がさらに良好となる傾向がある。水としては、超純水、イオン交換水、蒸留水、水道水及び工業用水等が使用できる。水の含量は、研磨材及び水の重量に基づいて、50重量%以上が好ましく、さらに好ましくは60重量%以上、特に好ましくは65重量%以上であり、また、99.9重量%以下が好ましく、さらに好ましくは95.5重量%以下、特に好ましくは99重量%以下である。水の含量がこの範囲であると、研磨速度がさらに良好となる傾向がある。

【0010】本発明のCMPプロセス用研磨液には、さらに必要により公知の防錆剤、界面活性剤及び／又はその他の添加剤（キレート剤、pH調製剤、防腐剤及び／又は消泡剤等）等を加えることができる。防錆剤としては、特に限定されず、石油製品添加剤（昭和49年8月10日幸書房発行）に記載のさび止め剤等が使用でき、例えば、炭素数2～16の脂肪族又は脂環族アミン（オクチルアミン等のアルキルアミン；オレイルアミン等のアルケニルアミン；シクロヘキシルアミン等のシクロアルキルアミン等）及びそのエチレンオキシド（1～2モル）付加物；アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン等）及びそのエチレンオキシド（1～2モル）付加物；脂肪族カルボン酸（オレイン酸、ステアリン酸等）とアルカリ金属又はアルカリ土類金属との塩；スルホン酸（石油スルホネート等）；りん酸エステル（ラウリルホスフェート等）；ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ポリリン酸ナトリウム等のリン酸塩；亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩；ベンゾトリアゾール並びにこれらの混合物等が挙げられる。防錆剤を加える場合、防錆剤の含量は、研磨液の重量に基づいて、0.01重量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.1重量%以上であり、また、5重量%以下が好ましく、さらに好ましくは3重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である。

【0011】界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が使用できる。ノニオン性界面活性剤としては、脂肪族アルコール（炭素数8～24）アルキレンオキシド（アルキレンの炭素数2～8）付加物（重合度＝1～100）、ポリオキシアルキレン（アルキレン

の炭素数2～8、重合度＝1～100）高級脂肪酸（炭素数8～24）エステル〔モノステアリン酸ポリエチレングリコール（重合度＝20）及びジステアリン酸ポリエチレングリコール（重合度＝30）等〕、多価（2価～10価又はそれ以上）アルコール（炭素数2～10）脂肪酸（炭素数8～24）エステル〔モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸エチレングリコール、モノラウリン酸ソルビタン及びジオレイン酸ソルビタン等〕、ポリオキシアルキレン（アルキレンの炭素数2～8、重合度＝1～100）多価（2価～10価又はそれ以上）アルコール（炭素数2～10）高級脂肪酸（炭素数8～24）エステル〔モノラウリン酸ポリオキシエチレン（重合度＝10）ソルビタン及びポリオキシエチレン（重合度＝50）ジオレイン酸メチルグルコシド等〕、ポリオキシアルキレン（アルキレンの炭素数2～8、重合度＝1～100）アルキル（炭素数1～22）フェニルエーテル、ポリオキシアルキレン（アルキレンの炭素数2～8、重合度＝1～100）アルキル（炭素数8～24）アミノエーテル、1：1型ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド及びアルキル（炭素数8～24）ジアルキル（炭素数1～6）アミノオキシド〔ラウリルジメチルアミノオキシド等〕等が挙げられる。

【0012】アニオン性界面活性剤としては、炭素数8～24の炭化水素カルボン酸又はその塩〔ポリオキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリルスルホコハク酸2ナトリウム等〕、炭素数8～24の炭化水素硫酸エステル塩〔ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン（重合度＝1～100）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、〕、炭素数8～24の炭化水素スルホン酸塩〔ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等〕、炭素数8～24の炭化水素リン酸エステル塩〔ラウリルリン酸ナトリウム等〕及びその他〔スルホコハク酸ポリオキシエチレン（重合度＝1～100）ラウロイルエタノールアミド2ナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、ラウロイルメチル-β-アラニンナトリウム等〕等が挙げられる。また、アクリル酸やメタクリル酸などの重合物（重合度＝1～200）のアルカリ金属塩やアンモニウム塩なども使用可能である。

【0013】カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩型〔塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪

10

20

30

40

50

酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム等] 及びアミン塩型 [ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド乳酸塩、ジラウリルアミン塩酸塩、オレイルアミン乳酸塩等] 等が挙げられる。両性界面活性剤としては、ベタイン型両性界面活性剤 [ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタインヒドロキシプロピル等] 及びアミノ酸型両性界面活性剤 [β -ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等] 等が挙げられる。界面活性剤を加える場合、界面活性剤の含量は、研磨液の重量に基づいて、0.01重量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.1重量%以上であり、また、5重量%以下が好ましく、さらに好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。

【0014】キレート剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム及び1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸ナトリウム等が挙げられる。pH調整剤としては、例えば、酢酸、ほう酸、クエン酸、蔞酸、磷酸及び塩酸等の酸；アンモニア、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ等が挙げられる。防腐剤としては、例えば、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン等が挙げられる。消泡剤としては、例えば、シリコーン消泡剤、長鎖アルコール消泡剤、脂肪酸エステル消泡剤、ポリオキシアルキレン消泡剤及び金属セッケン消泡剤等が挙げられる。これらのその他の添加剤（キレート剤、pH調整剤、防腐剤及び消泡剤等）を加える場合、これらの含量は、研磨液の重量に基づいて、0.001重量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.01重量%以上であり、また、10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である。

【0015】本発明のCMPプロセス用研磨液の製造方法は各原料を配合すればよいので、通常の攪拌機等の他に、分散機（ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル及びビーズミル等）も使用できる。本発明のCMPプロセス用研磨液は、半導体産業等におけるデバイスウェハや液晶ディスプレイ用基板の表面平坦化加工に使用される。本発明のCMPプロセス用研磨液は、スラリータンクにストックし、このスラリータンクから定量ポンプを使って研磨ヘッド付近へ供給され、通常、1分間に100～500ml使用される。パッドは通常のポリウレタン発泡体が可能である。研磨装置及び研磨条件は、通常の装置及び条件が適用できる。研磨後のCMPプロセス用研磨液は、リサイクルすることができ、その際、上記の濾過法等により精製することができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

<比較例1>コロイダルシリカ1（日産化学社製、商品名：スノーテックスST-20L、水酸化ナトリウムでpH9～10に調整済み、濃度20%、体積平均粒径40nm）を比較用の研磨液1とした。

【0017】<比較例2>コロイダルシリカ2（日産化学社製、商品名：スノーテックスYL、水酸化ナトリウムでpH9～10に調整済み、濃度40%、体積平均粒径60nm）をイオン交換水で2倍に希釈し攪拌・混合して比較用の研磨液2を製造した。

【0018】<比較例3>コロイダルシリカ2に替えて、コロイダルシリカ3（日産化学社製、商品名：スノーテックスST-50、水酸化ナトリウムでpH9～10に調整済み、濃度48%、体積平均粒径30nm）を用いる以外比較例2と同様にして比較用の研磨液3を製造した。

【0019】<比較例4>炭酸セリウム水和物（純度99.9%）600部を白金製の容器に入れ、800℃で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を得た。この粉末をx線回折法で酸化セリウムであることを確認した。この酸化セリウム粉末80部をイオン交換水800部に加え、さらに重量平均分子量1万のポリアクリル酸アンモニウム塩8部を加えて、ボールミルを使って2500rpmで30分間分散処理をして比較用の研磨液4を製造した。この分散液1の体積平均粒径を大塚電子製ELS-800を使って測定したところ88nmであった。

【0020】<比較例5> α -アルミナ粉末80部をイオン交換水800部に加え、さらに重量平均分子量1万のポリアクリル酸アンモニウム塩5部を加えて、ボールミルを使って2500rpmで30分間分散処理をして比較用の研磨液5を製造した。この分散液2の体積平均粒径を大塚電子製ELS-800を使って測定したところ30nmであった。

【0021】<実施例1>比較例1の研磨液1を、孔径0.45 μ mのニトロセルロース製メンブランフィルター（直径142mm）で加圧濾過して本発明の研磨液6を製造した。この研磨液6の体積平均粒径を大塚電子製ELS-800を使って測定したところ40nmであった。

【0022】<実施例2>比較例2で製造した研磨液2を、実施例1と同様に加圧濾過して本発明の研磨液7を製造した。この研磨液7の体積平均粒径を大塚電子製ELS-800を使って測定したところ60nmであった。

【0023】<実施例3>比較例3で製造した研磨液3を、実施例1と同様に加圧濾過して本発明の研磨液8を

製造した。この研磨液8の体積平均粒径を大塚電子製ELS-800を使って測定したところ30nmであった。

【0024】＜実施例4＞比較例4で製造した研磨液4を、実施例1と同様に加圧濾過して本発明の研磨液9を製造した。この研磨液9の体積平均粒径を大塚電子製ELS-800を使って測定したところ88nmであった。

【0025】＜実施例5＞比較例5で製造した研磨液5を、実施例1と同様に加圧濾過して本発明の研磨液10を製造した。この研磨液10の体積平均粒径を大塚電子製ELS-800を使って測定したところ65nmであった。

【0026】＜評価＞これらの研磨液1～10に含まれる0.56μm以上の粒子数をパーティクルサイジングセンシング（Particle Sizing Systems）社製アキュサイザー780を使って測定し、表1にまとめた。次にこれらの研磨液1～10による研磨試験を行った。被研磨体としては、熱酸化法により表面

に酸化珪素膜を1μmの厚みで成膜した直径8インチシリコンウェハを使用した。研磨装置としては、研磨パッド（ロデール社製IC1000）を定盤に貼り付けた片面研磨機（荏原製作所製EPO113）を使用した。研磨条件は、加工圧力5psi、定盤回転数60rpm、ウェハ回転数50rpm、研磨液の供給量150ml/分、研磨時間2分で行った。研磨後、ウェハを洗浄・乾燥した後、研磨によるウェハ上のスクラッチを観測した。観測には、ケーエルエー・テンコール社製サーフスキャンSP-1を使用し、ウェハ上の0.2μm以上のスクラッチの数を以下の基準で判定し表1に示した。

【0027】

◎： 20個未満

○： 20個以上30個未満

△： 30個以上40個未満

×： 40個以上

【0028】

【表1】

	研磨液	体積平均粒径 (nm)	0.56μm以上の粒子数 (個/ml)	スクラッチ
比較例	1	40	10,305,000	×
	2	60	30,850,000	×
	3	30	60,410,000	×
	4	88	70,560,000	×
	5	65	50,040,000	×
実施例	1	40	50,200	◎
	2	60	100,080	○
	3	30	60,100	◎
	4	88	790,100	○
	5	65	330,100	○

【0029】この結果から、本発明のCMPプロセス用研磨液を用いて加工を行うと、傷（スクラッチ）の生成が少なく、ウェハ表面の仕上がりが優れていることが判る。従って、最終製品まで仕上げた場合の歩留まり向上が期待できる。

【0030】

【発明の効果】本発明のCMPプロセス用研磨液は、従来使用されていたCMPプロセス用研磨液に比較して傷（スクラッチ）の数が極めて少ない。従って、被研磨体を最終製品（デバイスウェハ）とした場合に、配線の断線や短絡等の欠陥の発生を極めて大きく低減させることができる。